



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 32 161 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 197 32 161.5
⑳ Anmeldetag: 25. 7. 97
㉑ Offenlegungstag: 28. 1. 99

⑤ Int. Cl.⁶:
G 02 F 1/141
G 06 K 19/07
G 07 F 7/08
G 09 F 9/35
C 09 K 19/06
C 09 K 19/40
B 42 D 15/10
// B42D 109:02

DE 197 32 161 A 1

⑦1 Anmelder:
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:
Manero, Javier, Dr., 65835 Liederbach, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Chipkarte mit mechanisch belastbarer bistabiler Anzeige

⑤7 Eine Chipkarte, enthaltend ein ferroelektrisches Flüssigkristalldisplay mit einer ferroelektrischen Flüssigkristallschicht, ist dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkristallschicht eine oder mehrere höhermolekulare Komponenten enthält, die selbst keine ferroelektrische Phase ausbilden.

Das erfindungsgemäße Display kann bei Spannungen ≤ 15 V, im allgemeinen ≤ 5 V geschaltet werden, ist in einem breiten Temperaturbereich beschreibbar und robust gegenüber alltagsüblichen Belastungen, wie Druck, Biegung, Deformation oder thermische Beanspruchung.

DE 197 32 161 A 1

Beschreibung

Unter einer Chipkarte versteht man eine Karte, üblicherweise aus Kunststoff und im Kreditkartenformat, versehen mit einem integrierten Schaltkreis, welcher Informationen elektronisch speichern und/oder verarbeiten kann, und Mitteln zur Informationsübertragung zwischen der Karte und einem elektronischen Lese- und/oder Schreibsystem.

Eine Smartcard ist eine Chipkarte, die zusätzlich Mittel zur Überprüfung/Kontrolle des Zugriffs auf die Karte enthält. Beispielsweise kann dieses Mittel ein integrierter Schaltkreis sein, durch den kontrolliert wird, wer die gespeicherten Informationen zu welchem Zweck verwendet. Dadurch kann Datensicherheit erhöht werden.

Chip- bzw. Smartkarten sind, beispielsweise als Telefon- und Kreditkarten "Medicards", "Cashcards" und als Ausweise zur Zugangskontrolle, bereits in vielfältigem Einsatz.

Für die nahe Zukunft erwartet man ein weiteres Vordringen dieser Technologien in Bereiche, wie die "elektronische Brieftasche", d. h. Ersatz von Bargeld, Fahrkarten und Pay-TV.

Wünschenswert und bereits vorgeschlagen für Chipkarten ist eine permanente, sichtbare elektronische Anzeige (Display) auf der Karte, die Informationen, beispielsweise über Füllstand, Restbetrag oder Datumsangaben, liefert.

Eine solche Anzeige sollte auch ohne das Anlegen einer elektrischen Spannung sichtbar sein, da weder die Dicke noch die Herstellkosten einer Karte den Einbau einer Batterie erlauben. Die Anzeige muß also eine optische Speicherfähigkeit besitzen.

Aus Gründen der optischen Bistabilität wurden für solche Anwendungen bisher oberflächenstabilisierte-ferroelektrische-Flüssigkristall-Displays (Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal Displays, SSFLCD) und Bistabil-Nematische-Anzeigen (siehe E. Lüder et al. 1997 International Symposium, Seminar & Exhibition, Society of Information Display, Boston, Massachusetts, Artikel 9.4, SID 97 DIGEST, S. 109-112) sowie oberflächen- oder polymerstabilisierte-cholesterische-Texturen (SSC-T oder PSC-T) vorgeschlagen.

SSFLCD's sind bereits als Computerdisplays im Einsatz, die Verwendung in Chipkarten erfordert jedoch ein beträchtlich anderes Eigenschaftsprofil, das beispielsweise nach ISO 7816 neben der optischen Speicherfähigkeit Druck- und Stoßfestigkeit, Biegsamkeit, eine niedrige Adressierspannung, Lesbarkeit bei Tageslicht und besonders geringe Dicke und Gewicht umfaßt.

Es besteht daher ein hoher Bedarf an SSFLC-Displays bzw. an ferroelektrischen Flüssigkristallmischungen (FLC) für solche Displays, die speziell den Anforderungen an Chip- oder Smartcards gewachsen sind.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß eine ferroelektrische Flüssigkristallmischung, die eine oder mehrere höhermolekulare Komponenten, die selbst keine ferroelektrischen flüssigkristallinen Phasen aufweisen, als stabilisierendes Netzwerk (Matrix) enthält, in besonderer Weise für den Einsatz in Displays für Chipkarten geeignet sind.

Gegenstand der Erfindung ist daher eine Chipkarte, enthaltend ein ferroelektrisches Flüssigkristalldisplay mit einer ferroelektrischen Flüssigkristallschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkristallschicht eine oder mehrere höhermolekulare Komponenten enthält, die selbst keine ferroelektrische flüssigkristalline Phase ausbilden.

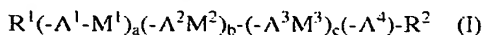
Das erfindungsgemäße Display kann bei Spannungen ≤ 15 V, im allgemeinen ≤ 5 V geschaltet werden, ist in einem breiten Temperaturbereich beschreibbar und robust gegenüber alltagsüblichen Belastungen, wie Druck, Biegung, Deformation oder thermische Beanspruchung.

Erfindungsgemäß enthält die Flüssigkristallschicht eine oder mehrere höhermolekulare Komponenten, die die für die Anzeigen notwendige Struktur des smektischen Flüssigkristalls stabilisieren. Dabei bilden in der Regel die höhermolekulare Komponenten ein Netzwerk (Polymermatrix) aus, in das der Flüssigkristall eingebettet ist. Der Flüssigkristall wird durch die Anwesenheit des Polymernetzwerks in seiner Struktur überraschendenweise kaum gestört.

Der geeignete smektische optisch aktive (ferroelektrische) Flüssigkristall (FLC) kann sowohl aus einer Mischung niedermolekularer Verbindungen als auch aus einer einzigen Substanz bestehen. Im Falle von Mischungen enthält der Flüssigkristall bevorzugt eine nicht optisch aktive Basismischung, vorzugsweise in einem Anteil von ≥ 50 Gew.-% und eine oder mehrere optisch aktive Verbindungen (Dotierstoffe). Wenn der Flüssigkristall aus einer einzelnen Verbindung besteht, dann muß diese selbst optisch aktiv sein. Der FLC weist im allgemeinen eine Spontanpolarisation von 0,1 bis 100 nCcm⁻², vorzugsweise 3 bis 60 nCcm⁻², besonders bevorzugt 5 bis 40 nCcm⁻², auf.

Geeignete Verbindungen für den FLC sind dem Fachmann bekannt.

Allgemein geeignete Verbindungen lassen sich z. B. durch die allgemeine Formel (I) beschreiben,



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

R^1 , R^2 sind gleich oder verschieden

a) Wasserstoff, -H, -Cl, -Cl₃, -OCF₃ oder -CN,

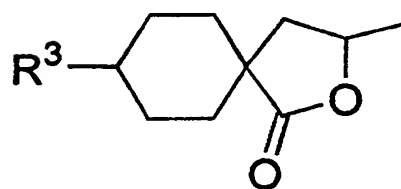
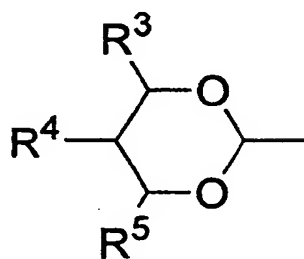
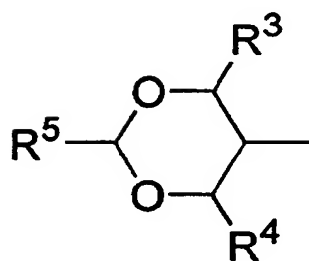
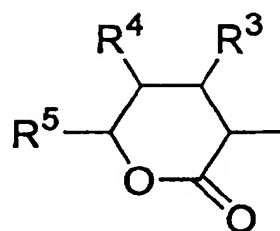
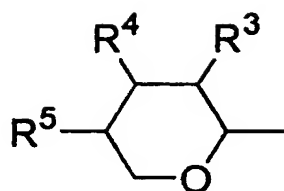
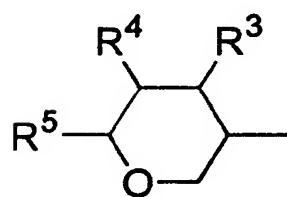
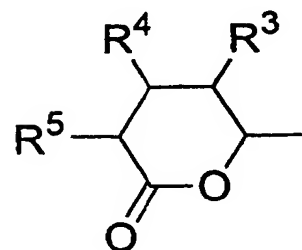
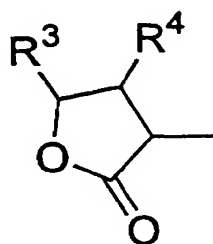
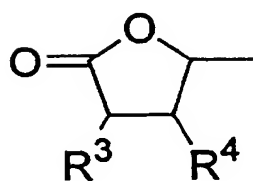
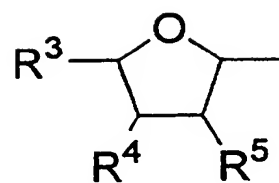
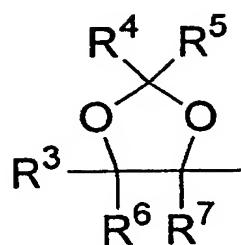
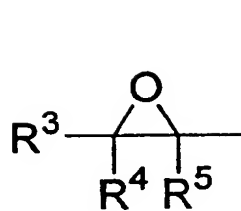
b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei

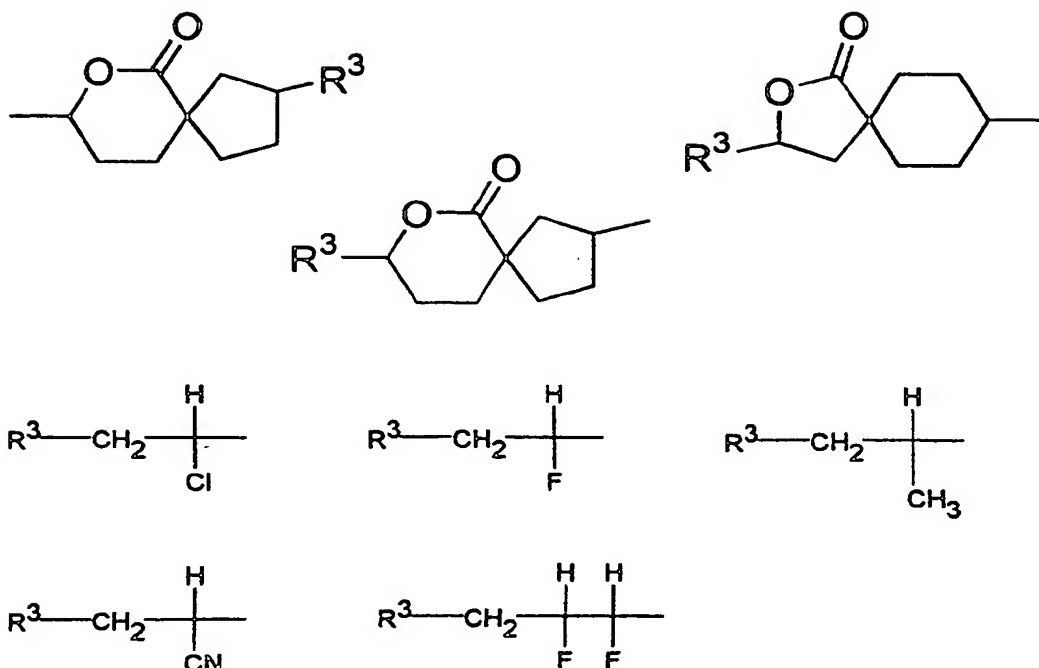
b1) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-O-, -O-CO-, -CS-O-, -O-CS-, -CS-S-, -S-CS-, -CO-S-, -S-CO-, -O-CO-O- oder -Si(CH₃)₂- ersetzt sein können und/oder

b2) eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch -CH=CH-, -C≡C-, Cyclopropan-1,2-diyl, 1,4-Phenyl, 1,4-Cyclohexylen oder 1,3-Cyclopentylen ersetzt sein können und/oder

b3) ein oder mehrere H-Atome durch F und/oder Cl und/oder CN ersetzt sein können und/oder

b4) die terminale CH₃-Gruppe durch eine der folgenden chiralen Gruppen (optisch aktiv oder racemisch) ersetzt sein kann:





mit der Maßgabe, daß höchstens einer der Reste R¹, R² Wasserstoff, -F, -Cl, -CF₃, -OCF₃ oder -CN sein kann; R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ sind gleich oder verschieden

- a) Wasserstoff
- b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom) mit 1 bis 16 C-Atomen, wobei
 - b1) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O- ersetzt sein können und/oder
 - b2) eine oder zwei CH₂-Gruppen durch -CH=CH- ersetzt sein können,
- c) R⁴ und R⁵ zusammen auch -(CH₂)₄- oder -(CH₂)₅-, wenn sie an ein Oxiran-, Dioxolan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, Butyrolacton- oder Valerolacton-System gebunden sind;

M¹, M², M³, sind gleich oder verschieden -CO-O-, -O-CO-, -CO-S-, -S-CO-, -CS-O-, -O-CS-, -CS-S-, -S-CS-, -CH₂-O-, -O-CH₂-, -CH₂-S-, -S-CH₂-, -CH=CH-, -C≡C-, -CH₂-CH₂-CO-O-, -O-CO-CH₂-CH₂-, -CH=N- oder eine Einfachbindung;

Λ¹, Λ², Λ³, Λ⁴ sind gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, OCH₃, CH₃, C₂H₅, CF₃, OCF₃ und/oder CN ersetzt sein können, 1,3-Phenylen, wobei eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, Pyridazin-3,6-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch CN und/oder CH₃ und/oder F ersetzt sein können, 1-Alkyl-1-silacyclohexan-1,4-diyl wobei ein oder zwei H-Atome durch CH₃ und/oder F ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, 1,3-Dioxan-2,5-diyl, 1,3-Dithian-2,5-diyl, 1,3-Thiazol-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, 1,3-Thiazol-2,5-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, Thiophen-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, Thiophen-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Naphthalin-2,6-diyl, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Naphthalin-1,4-diyl wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Naphthalin-1,5-diyl, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Phenanthren-2,7-diyl oder 5,10-Dihydrophenanthren-2,7-diyl, wobei jeweils ein, zwei oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können und eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, Indan-2,5-diyl, Indan-1-on-2,5-diyl, Benzothiazol-2,6-diyl, Benzothiazol-2,5-diyl, Benzoxazol-2,6-diyl, Benzoxazol-2,5-diyl, Benzofuran-2,5-diyl, Benzofuran-2,6-diyl, 2,3-Dihydrobenzofuran-2,5-diyl, Piperazin-1,4-diyl, Piperazin-2,5-diyl oder 1,3-Dioxaborinan-2,5-diyl;

a, b, c, sind 0 oder 1, mit der Maßgabe, daß die Verbindung der Formel (I) nicht mehr als vier fünf- oder mehrgliedrige Ringsysteme enthalten darf.

Der Flüssigkristall enthält im allgemeinen 1 bis 35, vorzugsweise 2 bis 25, besonders bevorzugt 2 bis 20 niedermolekulare Komponenten.

Die Komponenten des Flüssigkristalls werden vorzugsweise ausgewählt aus den bekannten Verbindungen mit smektischen und/oder nematischen und/oder cholesterischen Phasen, beispielsweise der Formel (I). Dazu gehören z. B.:

- Derivate des Phenylpyrimidins, wie beispielsweise in WO 86/06401, US-4 874 542 beschrieben,
- metasubstituierte Sechsringeraromaten, wie beispielsweise in EP-A 0 578 054 beschrieben.

- Siliziumverbindungen, wie beispielsweise in EP-A 0 355 008 beschrieben,
- mesogene Verbindungen mit nur einer Seitenkette, wie beispielsweise in EP-A 0 541 081 beschrieben,
- Hydrochinonderivate, wie beispielsweise in EP-A 0 603 786 beschrieben,
- Phenylbenzoate und Biphenylbenzoate, wie beispielsweise bei P. Keller, *Ferroelectrics* 1984, 58, 3; *Liq. Cryst.* 1987, 2, 63; *Liq. Cryst.* 1989, 5, 153 und J. W. Goodby et al., *Liquid Crystals and Ordered Fluids*, Bd. 4, New York 1984 beschrieben, 5
- Thiadiazole, wie beispielsweise in EP-A 0 309 514 beschrieben,
- Biphenyle wie beispielsweise in EP-A 0 207 712 oder *Adv. Liq. Cryst. Res. Appl.* (Ed. Bata, L.) 3 (1980) beschrieben,
- Phenylpyridine wie beispielsweise in *Ferroelectrics* 1996, 180, 269 oder *Liq. Cryst.* 1993, 14, 1169 beschrieben, 10
- Benzanilide wie beispielsweise in *Liq. Cryst.* 1987, 2, 757 oder *Ferroelectrics* 1984, 58, 81 beschrieben,
- Terphenyle wie beispielsweise in *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1991, 195, 221; WO-A-89/02425 oder *Ferroelectrics* 1991, 114, 207 beschrieben,
- 4-Cyanocyclohexyle wie beispielsweise in *Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle* 1986, 16, V8 beschrieben,
- 5-Alkylthiophencarbonsäureester wie beispielsweise in Butcher, J. L., *Dissertation*, Nottingham, UK 1991 beschrieben, 15
- 1,2-Diphenylethane wie beispielsweise in *Liq. Cryst.* 1991, 9, 253 beschrieben,

Als chirale, nicht racemische Dotierstoffe kommen beispielsweise in Frage:

- optisch aktive Phenylbenzoate, wie beispielsweise bei P. Keller, *Ferroelectrics* 1984, 58, 3 und J. W. Goodby et al., *Liquid Crystals and Ordered Fluids*, Bd. 4, New York 1984 beschrieben,
- optisch aktive Oxiranether, wie beispielsweise in EP-A 263 437 und WO-A 93/13093 beschrieben,
- optisch aktive Oxiranester, wie beispielsweise in EP-A 0 292 954 beschrieben,
- optisch aktive Dioxolanether, wie beispielsweise in EP-A 0 351 746 beschrieben, 25
- optisch aktive Dioxolanester, wie beispielsweise in EP-A 0 361 272 beschrieben,
- optisch aktive Tetrahydrofuran-2-carbonsäureester, wie beispielsweise in EP-A 0 355 561 beschrieben, und
- optisch aktive 2-Fluoralkylether, wie beispielsweise in EP-A 0 237 007 und US-5,051,506 beschrieben.

Besonders bevorzugte Komponenten des Flüssigkristalls sind solche der Gruppen A bis P:

A. Phenylazaarylderivate der Formel (II),

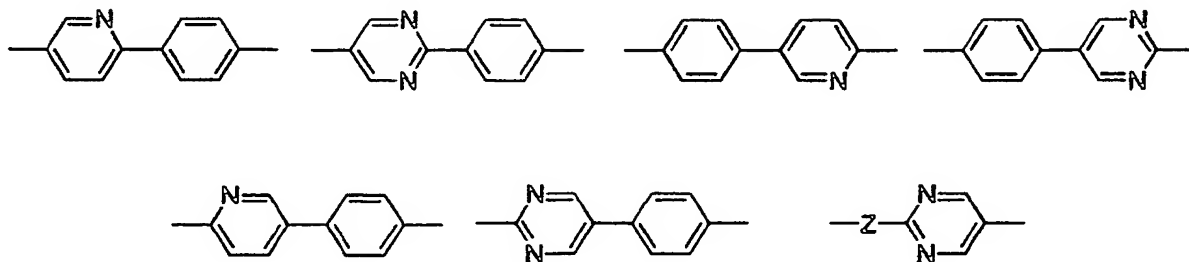
$R^1-A^1-A^2-R^2$ (II)

worin

R^1 und R^2 jeweils Alkyl mit 1-15 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH_2 -Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-S-, -S-CO-, -CHHalogen-, -CHCN- und/oder -CH=CH- ersetzt sein können und worin ein, mehrere oder alle H-Atome durch F ersetzt sein können,

A^1 1,4-Phenylen, trans-1,4-Cyclohexylen oder eine Einfachbindung,

A^2



und Z -O-CO-, -CO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CH₂O-, -OCH₂- oder -CH₂CH₂bedeuten.

B. Verbindungen mit nur einer Seitenkette der Formel (III),

$R^1(-A^1)_a(-M^1)_b(-A^2)_c(-M^2)_d(-A^3)_e(-M^3)_f(-A^4)_H$ (III)

worin bedeuten:

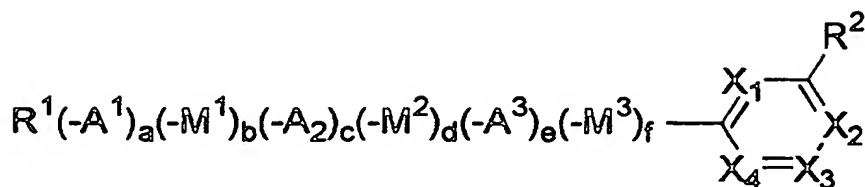
R^1 geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH_2 -Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder -Si(CH₃)₂- ersetzt sein können,

A^1, A^2, A^3, A^4 gleich oder verschieden, 1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F oder CN ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl oder Naphthalin-2,6-diyl,

M^1, M^2, M^3 gleich oder verschieden, -CO-O-, -O-CO-, -CH₂-O-, -CH=N-, -O-CH₂-, -CH₂-CH₂-,

a, b, c, d, e, f null oder eins, unter der Bedingung, daß die Summe aus a + c + e 0, 1, 2 oder 3 ist.

C. Metasubstituierte Verbindungen der Formel (IV).

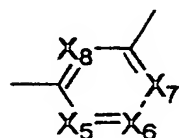


(IV)

worin bedeuten:

R^1 , R^2 gleich oder verschieden, ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH_2 -Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder -Si(CH₃)₂- ersetzt sein können.

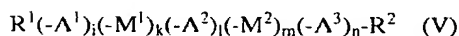
A^1 , A^2 , A^3 gleich oder verschieden, 1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch -CN und/oder -CH₃ ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, und A^1 auch



M^1 , M^2 , M^3 gleich oder verschieden, -O-, -CO-O-, -O-CO-, -CH₂-O-, -O-CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH=N-,

X^1 , X^2 , X^3 , X^4 , X^5 , X^6 , X^7 , X^8 CH oder N, wobei die Zahl der N-Atome in einem Sechsring 0, 1 oder 2 beträgt, a, b, c, d, e, f sind null oder eins, unter der Bedingung, daß die Summe aus a + c + e 0, 1, 2 oder 3 ist.

D. Siliziumverbindungen der Formel (V).



worin bedeuten:

R^1 geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH_2 -Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- ersetzt sein können.

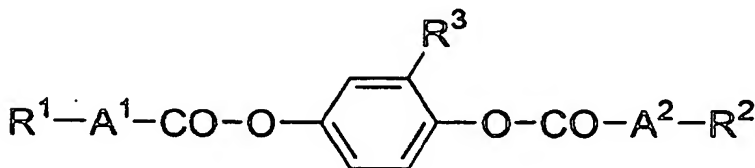
R^2 geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atome, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß eine, nicht an Sauerstoff gebundene, CH_2 -Gruppe durch -Si(CH₃)₂- ersetzt ist.

A^1 , A^2 , A^3 gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl,

M^1 , M^2 gleich oder verschieden -CO-O-, -O-CO-, -CH₂-O-, -O-CH₂-, -CH=N-,

i, k, l, m, n null oder 1, mit der Maßgabe, daß i + l + n = 2 oder 3 ist.

E. Hydrochinonderivate der Formel (VI).



(VI)

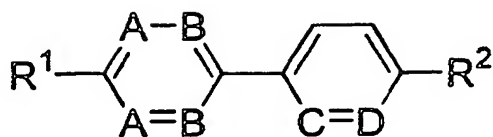
wobei bedeuten:

R^1 , R^2 gleich oder verschieden geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bzw. 3 bis 16 vorzugsweise 1 bzw. 3 bis 10 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH_2 -Gruppen durch -O-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, vorzugsweise -O-, -O-CO-, -CO-O-, ersetzt sein können,

R^3 -CH₃, CF₃ oder -C₂H₅, vorzugsweise -CH₃, CF₃,

A^1 , A^2 gleich oder verschieden, 1,4-Phenylen, trans-1,4-Cyclohexylen, vorzugsweise 1,4-Phenylen.

F. Pyridylpyrimidine der Formel (VII).



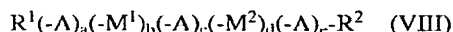
(VII)

wobei bedeuten:

A gleich N und B gleich CH oder A gleich CH und B gleich N, C gleich N und D gleich CH oder C gleich CH und D gleich N, wobei eine oder zwei CH-Gruppen durch CF-Gruppen ersetzt sein können,

R¹, R² gleich oder verschieden, ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- ersetzt sein können.

G. Phenylbenzoate der Formel (VIII),



wobei bedeuten:

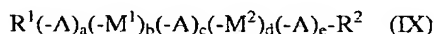
R¹, R² gleich oder verschieden, ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- ersetzt sein können,

A 1,4-Phenylen,

M¹, M² gleich oder verschieden, -CO-O-, -O-CO-,

a, b, c, d, e null oder eins, unter der Bedingung, daß a + c + e = 2 oder 3 und b + d = 1 oder 2 ist.

H. Optisch aktive Phenylbenzoate der Formel (IX),



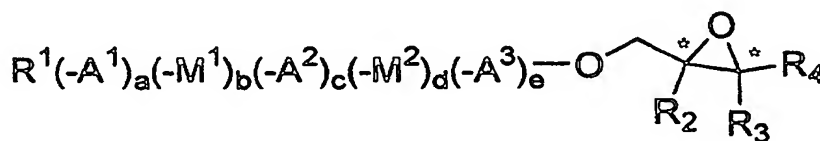
wobei bedeuten:

R¹, R² gleich oder verschieden, ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- ersetzt sein können, und worin wenigstens einer der Reste R¹, R² eine verzweigte, optisch aktive Alkylgruppe ist,

A 1,4-Phenylen,

M¹, M² gleich oder verschieden, -CO-O-, -O-CO- oder eine Einfachbindung a, b, c, d, e sind null oder eins, unter der Bedingung, daß die Summe aus a + c + e 2 oder 3 und b + d = 1 oder 2 ist.

I. Optisch aktive Oxiranether der Formel (X),



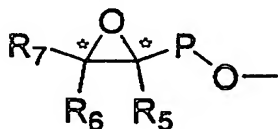
(X)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

* ein chirales Zentrum

R¹ ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-, CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder -Si(CH₃)₂- ersetzt sein können,

oder die nachfolgende, optisch aktive Gruppe



R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ gleich oder verschieden, H oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen,

P-CH₂- oder -CO-

A¹, A², A³ sind gleich oder verschieden, 1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome jeweils durch F ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch -CN und/oder -CH₃

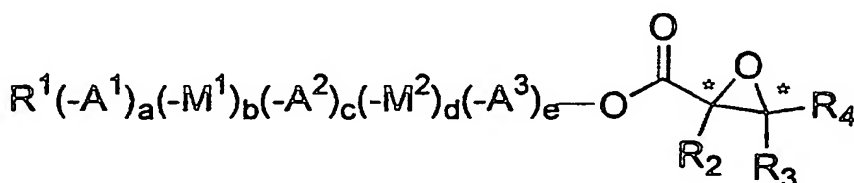
ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl.

M¹, M² gleich oder verschieden, -CO-O-, -O-CO-, -CH₂-O-, -O-CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH=N-,

a, b, c, d, e null oder eins.

Die asymmetrischen C-Atome des Oxiranrings oder der Oxiranringe können gleich oder verschieden R oder S konfiguriert sein.

J. Optisch aktive Oxiranester der Formel (XI).



(XI)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

* ein chirales Zentrum

R¹ ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder -Si(CH₃)₂- ersetzt sein können.

R², R³, R⁴ gleich oder verschieden, H oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen.

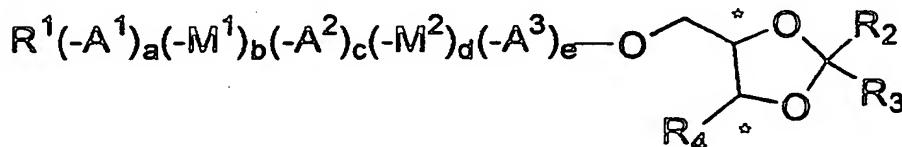
A¹, A², A³ gleich oder verschieden, 1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome jeweils durch F ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch -CN und/oder -CH₃ ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl.

M¹, M² gleich oder verschieden, -CO-O-, -O-CO-, -CH₂-O-, -O-CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH=N-,

a, b, c, d, e null oder eins.

Die asymmetrischen C-Atome des Oxiranrings können, gleich oder verschieden, R oder S konfiguriert sein.

K. Optisch aktive Dioxolanether der Formel (XII).



(XII)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

* ein chirales Zentrum

R¹ ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder -Si(CH₃)₂- ersetzt sein können.

R², R³, R⁴ gleich oder verschieden H, ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 16 bzw. 3 bis 10 C-Atomen oder ein Alkenylrest mit 2 bis 16 C-Atomen, wobei R² und R³ zusammen auch -(CH₂)₅- sein können.

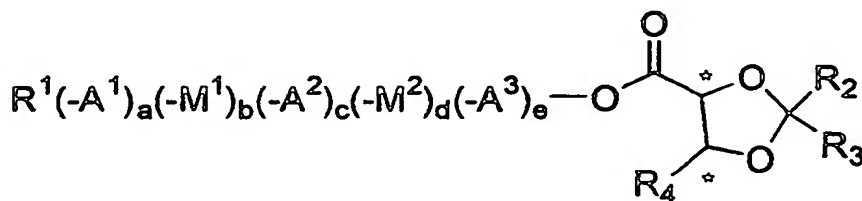
A¹, A², A³ gleich oder verschieden, 1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch -CN und/oder -CH₃ ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl.

M¹, M² gleich oder verschieden, -CO-O-, -O-CO-, -CH₂-O-, -O-CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH=N-,

a, b, c, d, e null oder eins.

Asymmetrische C-Atome des Dioxolanrings können, gleich oder verschieden, R oder S konfiguriert sein.

L. Optisch aktive Dioxolanester der Formel (XIII).



(XIII)

in der bedeuten:

* ein chirales Zentrum

R¹ geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 16 bzw. 3 bis 16 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH₂ Gruppen durch -O-, -CO-, -O-CO- oder -CO-O- ersetzt sein können

R², R³, R⁴ gleich oder verschieden, H oder ein Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 10 bzw. 2 bis 10 C-Atomen, wobei R² und R³ zusammen auch -(CH₂)₅- sein können.

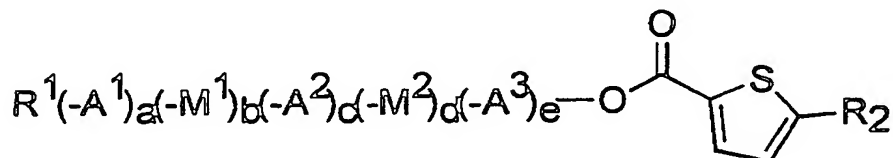
A¹, A², A³ gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch -CN und/oder -CH₃ ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl.

M¹, M² gleich oder verschieden, -CO-O-, -O-CO-, -CH₂-O-, -O-CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH=N-,

a, b, c, d, e null oder eins.

Asymmetrische C-Atome des Dioxolanrings können, gleich oder verschieden, R oder S konfiguriert sein.

M. 5-Alkylthiophencarbonsäureester der Formel (XIV),



(XIV)

in der bedeuten:

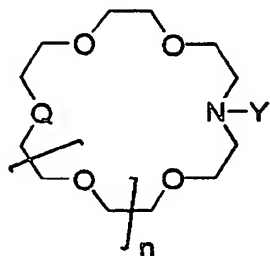
R¹, R² geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte -CH₂ Gruppen durch -O-, -O-CO- oder -CO-O- ersetzt sein können,

A¹, A², A³ gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch -CN und/oder -CH₃ ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl,

M¹, M² gleich oder verschieden, -CO-O-, -O-CO-, -CH₂-O-, -O-CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH=N-,

a, b, c, d, e null oder eins.

N. Makrocyclische Verbindungen der Formel (XV),



(XV)

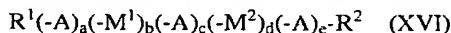
worin bedeuten:

n: 0, 1,

Y: -CO-(t-Butyl), -CO-(Adamantyl),

Q: O, N-Y.

O. Schiff'sche Basen der Formel (XVI),



in der bedeuten:

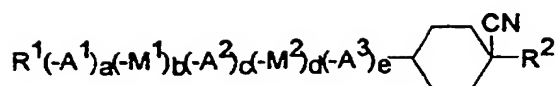
R¹, R² gleich oder verschieden, ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- ersetzt sein können,

A 1,4-Phenylen,

M¹, M² gleich oder verschieden, -CO-O-, -O-CO-, -CH=N- mit der Maßgabe daß mindesten eine der Gruppen gleich -CH=N- ist,

a, b, c, d, e null oder eins, unter der Bedingung, daß a + c + e = 2 oder 3 und b + d = 1 oder 2 ist.

P. 4-Cyanocyclohexyle der Formel (XVII),



(XVII)

wobei bedeuten:

R^1 , R^2 gleich oder verschieden, geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-C(O)-O- ersetzt sein können, und worin ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können,

A^1 , A^2 , A^3 gleich oder verschieden, 1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch -CN und/oder -CH₃ ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl,

M^1 , M^2 gleich oder verschieden, -CO-O-, -O-CO-, -CH₂-O-, -O-CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH=N-,

a, b, c, d, e null oder eins.

Die Herstellung der Flüssigkristallkomponenten erfolgt nach an sich bekannten dem Fachmann geläufigen Methoden, wie sie beispielsweise in Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart oder auch in zitierten Schriften beschrieben werden.

Die Herstellung der Mischung erfolgt nach an sich bekannten Methoden.

Die erfindungsgemäß eingesetzte höhermolekulare Komponente ist vorzugsweise ein Polymer. Sie kann sowohl anorganisch als auch, vorzugsweise, organisch sein. Geeignete Typen höhermolekularer Verbindungen sind beispielsweise Polymethacrylate, Polyacrylate oder Polystyrole.

Solche Polymere sind bekannt und kommerziell erhältlich.

Die erfindungsgemäße Flüssigkristallschicht enthält im allgemeinen 0,01 bis 25, vorzugsweise 0,05 bis 10, besonders bevorzugt 0,1 bis 4, ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 2, Gew.-% an einer oder mehreren höhermolekularen Komponenten. Im allgemeinen werden 1 bis 3, vorzugsweise 1, höhermolekulare Komponente verwendet.

Die Herstellung der Flüssigkristallschicht aus hoch- und niedermolekularen Komponenten erfolgt nach an sich bekannten, dem Fachmann geläufigen Methoden.

In einer bevorzugten Variante werden in einem ersten Schritt einer niedermolekularen Flüssigkristallmischung ein oder mehrere Stoffe zugemischt, die sich nach dem Befüllen des Displays in einem zweiten Schritt zu der gewünschten Matrix polymerisieren lassen. Bei den Komponenten handelt es sich beispielsweise um Monomere, wobei auch geeignete Initiatoren anwesend sein können. Dadurch kann man einfach erreichen, daß der Flüssigkristall die für den Betrieb des Displays geeignete Struktur, beispielsweise eine oberflächenstabilisierte S_c*-Phase (SSFLC), einnehmen kann. Das Polymer läßt sich beispielsweise durch Bestrahlung mit elektromagnetischer Strahlung, vorzugsweise mit einer kürzeren Wellenlänge als das sichtbare Licht, oder durch Bestrahlung mit Ultraschall erzeugen. Die Monomere können selber auch flüssigkristallin sein. Es ist mit einem Anteil von bis 25% in der Mischung enthalten, bevorzugt ein Anteil kleiner als 10%, ganz besonders bevorzugt kleiner als 4% und insbesondere bevorzugt kleiner als 2%.

Das erfindungsgemäß verwendete ferroelektrische Flüssigkristall (FLC)-Display enthält zwei Trägerplatten, diese können aus Glas oder, wegen der Biegebarkeit vorzugsweise, Kunststoff bestehen oder auch jeweils eine aus Glas, die andere aus Kunststoff. Als Kunststoffe eignen sich, beispielsweise bekannte Kunststoffe wie Polyarylate, Polyethersulfon, Cycloolefin-Copolymere, Polyetherimide, Polycarbonat, Polystyrol, Polyester, Polymethylmetacrylate, sowie deren Copolymere oder Blends. Die Innenseite dieser Trägerplatten sind mit leitfähigen transparenten Schichten, sowie Orientierungsschichten und möglicherweise weiteren Hilfsschichten, wie Isolationsschichten, versehen.

Es eignen sich übliche Orientierungsschichten, wie schrägbedampftes SiO oder Polymere, z. B. Polyimide, wie Nylon-6,6, die einem Reibungsschritt unterworfen wurden.

Entscheidend für die elektro-optischen Eigenschaften und Speichereigenschaften des Displays ist die ca. 1–3 µm dicke FLC-Schicht, deren Schichtdicke, vorzugsweise durch Abstandshalter festgelegt wird. Diese Abstandshalter können eingemischte Teilchen, wie Kugeln, oder auch strukturierte Säulen im Displayinneren sein.

Die gesamte, üblicherweise mit einem Kleberahmen verschlossene Zelle kann elektrisch, beispielsweise durch Löten, Bonden, Pressen o. ä. kontaktiert werden. Das Display wird mit einer Spannung oder Spannungsimpulsen durch eine geeignete elektronische Schaltung angesteuert. Die Ansteuerung erfolgt im allgemeinen direkt oder als Multiplex-Ansteuerung (siehe z. B. Jean Dijon in Liquid Crystals, Application and Uses (Ed. B. Bahadur) Vol. 1, 1990, Chapter 13, pp. 305–360) oder T. Harada, M. Taguchi, K. Iwasa, M. Kai SID 85 Digest, 131 (1985).

Der Elektrodenabstand beträgt im allgemeinen 1 bis 3 µm, vorzugsweise mindestens 1,5 µm, besonders bevorzugt mindestens 1,8 µm.

Die Herstellung des FLC-Displays für die erfindungsgemäße Chipkarte kann somit grundsätzlich bekannten Verfahren folgen, wie sie beispielsweise bei E. Lüder et al., 1997 International Symposium, Seminar & Exhibition, Society of Information Display, Boston, Massachusetts, Artikel 9.4, SID 97 DIGEST, S. 109–112, beschrieben sind.

Zur Herstellung einer Chipkarte wird das FLC-Display in oder auf eine mit einem oder mehreren elektronischen Mikrochips versehenen Kunststoffkarte eingebettet bzw. aufgebracht.

Die Mikrochips enthalten die Programm- und/oder Speicherfunktionen, welche die gewünschte Funktion der Chipkarte gewährleisten. Solche Chips und ihre Herstellung sind dem Fachmann bekannt.

Die Karte enthält zudem Mittel für einen Datenaustausch mit einem externen Schreib- und/oder Lesesystem, beispielsweise elektrisch leitende Kontakte oder eine "Antenne" in Form von Flachspulen.

Der Kartekörper besteht im allgemeinen aus Kunststoff, vorzugsweise aus Polyvinylchlorid (PVC) oder Acrylnitril-butadien-styrol-Copolymeren (ABS) oder Biopol® (ein biologisch abbaubarer Kunststoff, aus nachwachsenden Ressourcen).

der Firma Monsanto, USA).

Die verwendeten Kunststoffkarten sind bekannt und größtenteils kommerziell erhältlich (z. B. Gemplus, <http://www.gemplus.fr>).

Übliche technische Spezifikationen für Erfindungsgemäße Chip- oder Smartkarten finden sich beispielsweise in: ICC-Card Specification for Payment Systems, Fassung 3 (1996) und der darin zitierten Literatur, insbesondere:

- Europay, MasterCard, and Visa (EMV): June 30, 1996
- Integrated Circuit Card Application Specification for Payment Systems
- ISO/IEC 7813: 1990
- Identification cards - Financial transaction cards 10
- ISO 7816: 1987
- Identification cards - Integrated circuit(s) cards with contacts
- Part 1: Physical characteristics
- ISO 7816-2: 1988
- Identification cards - Integrated circuit(s) cards with contacts 15
- Part 2: Dimensions and location of contacts
- ISO/IEC 7816-3: 1989
- Identification cards - Integrated circuit(s) cards with contacts
- Part 3: Electronic signals and transmission protocols
- ISO/IEC 7816-3: 1992 20
- Identification cards - Integrated circuit(s) cards with contacts
- Part 3, Amendment 1: Protocol type T=1, asynchronous half duplex block transmission protocol
- ISO/IEC 7816-3: 1994
- Identification cards - Integrated circuit(s) cards with contacts
- Part 3, Amendment 2: Protocol type selection (Draft International Standard) 25
- ISO/IEC 7816-4: 1995
- Identification cards - Integrated circuit(s) cards with contacts
- Part 4: Inter-industry commands for interchange
- ISO/IEC 7816-5: 1994
- Identification cards - Integrated circuit(s) cards with contacts 30
- Part 5: Numbering system and registration procedure for application identifiers
- ISO/IEC 7816-6: 1995
- Identification cards - Integrated circuit(s) cards with contacts
- Part 6: Inter-industry data elements (Draft International Standard).

Die erfindungsgemäße Chipkarte eignet sich beispielsweise zur Zugangskontrolle, als Scheckkarte, elektronische Fahrkarte, Telefonkarte, Parkhauskarte, "elektronische Brieftasche" oder für Pay-TV.

Auf die in dieser Anmeldung zitierten Literaturstellen wird ausdrücklich Bezug genommen; sie sind durch Zitat Bestandteil der Beschreibung.

Die Erfindung wird durch das nachfolgende Beispiel weiter erläutert, ohne sie dadurch beschränken zu wollen.

Beispiel

Display und Chipkarte

Eine flexible Kunststoffolie (erhältlich z. B. von der Firma Sumitomo Bakelite, Produktbezeichnung FST 5352, Dicke 100 µm, 200 Ω/Indium-Zinnoxid-beschichtet) wird in einem foto lithographischen Prozeß strukturiert, so daß ein Elektrodenmuster erhalten wird. Die transparenten Leiterbahnen dieser Elektrodenstruktur werden zur elektrischen Ansteuerung des Displays verwendet. Die Substrate werden mit einer Orientierungsschicht beschichtet und diese mit einer Walze gerieben. Zwei derartig strukturierte Folien, die die Ober- und Unterseite des Displays - also die Trägerplatten - bilden, werden mit Hilfe eines Kleberahmens zusammengefügt und mit einer kommerziellen ferroelektrischen Flüssigkristallmischung (®Felix M-4851, Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt, Deutschland), in der 1,0 Gew.-% Methacrylsäuremethylester gelöst wurden, unter Zusatz einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Abstandhalter-Kugeln vom Durchmesser 2 µm gefüllt. Der Kleber wird durch vorsichtiges Erhitzen gehärtet, die Zelle versiegelt, die Flüssigkristallmischung durch langsames Abkühlen auf Betriebstemperatur orientiert. Anschließend wird durch Bestrahlen mit UV-Licht die Polymerisation durchgeführt, wobei die Temperatur konstant gehalten wird, um die smektische Lagenstruktur nicht zu beeinträchtigen. Die nach außen geführten Kontakte der Elektroden der Schaltzelle werden mit den entsprechenden Kontakten oder Flachspulen der "Chipkarte" verbunden. Bei Anlegen einer Spannung von 10 V läßt sich diese Zelle bei 25°C betreiben.

Patentansprüche

1. Chipkarte, enthaltend ein ferroelektrisches Flüssigkristalldisplay mit einer ferroelektrischen Flüssigkristallschicht, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Flüssigkristallschicht eine oder mehrere höhermolekulare Komponenten enthält, die selbst keine ferroelektrische Flüssigkristallphase ausbilden.
2. Chipkarte gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um eine Smartcard handelt.
3. Chipkarte gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Flüssigkristallschicht, aus einer oder mehreren höhermolekularen Komponenten enthält.

4. Chipkarte gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die höhermolekulare Komponente ein Polymer ist.
5. Chipkarte gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Polyacrylat, Polymethylacrylat oder Polystyrol ist.
6. Verfahren zur Herstellung einer Chipkarte gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man ein ferroelektrisches Flüssigkristalldisplay mit einer ferroelektrischen Flüssigkristallschicht, enthaltend eine oder mehrere höhermolekulare Komponenten, die selbst keine ferroelektrischen Phasen ausbilden, in oder auf eine Kunststoffkarte einbettet bzw. einbringt, wobei die Kunststoffkarte einen integrierten Schaltkreis, welcher Informationen elektronisch speichern und/oder bearbeiten kann, und Mittel zur Informationsübertragung zwischen der Karte und einem elektronischen Lese- und/oder Schreibsystem enthält.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6 zur Herstellung einer Smartcard.
8. Verwendung eines ferroelektrischen Flüssigkristalldisplays mit einer ferroelektrischen Flüssigkristallschicht, enthaltend eine oder mehrere höhermolekulare Komponenten, die selbst keine ferroelektrische Flüssigkristallphase ausbilden, zur Herstellung von Chipkarten mit permanenter bistabiler Anzeige.
9. Verfahren zur Verbesserung der Biegefestigkeit von Chipkarten mit permanenter bistabiler Anzeige, dadurch gekennzeichnet, daß man als Anzeige ein ferroelektrisches Flüssigkristalldisplay verwendet, dessen Flüssigkristallschicht eine oder mehrere höhermolekulare Komponenten enthält, die selbst keine ferroelektrische Phase ausbilden.
10. Verwendung einer Chipkarte, gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, zur Zugangskontrolle, als Scheckkarte, elektronische Fahrkarte, Telefonkarte, Parkhauskarte, "elektronische Brieftasche" oder für Pay-TV.